

**Bibliographic Information**

**Polycarbonates for optical data storage.** Pakull, Ralf; Loewer, Hartmut; Kirsch, Juergen; Fennhoff, Gerhard; Schmid, Helmut; Wendt, Eckhard. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (1994), 6 pp. CODEN: GWXXBX DE 4240313 A1 19940609 Patent written in German. Application: DE 92-4240313 19921201. CAN 122:188466 AN 1995:451710 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 4240313	A1	19940609	DE 1992-4240313	19921201

Priority Application

DE 1992-4240313	19921201
-----------------	----------

**Abstract**

Arom. polycarbonates suitable for optical data storage and having mol. wt.  $\leq 1 \times 10^4$ , glass transition temp.  $\geq 140^\circ$ , melt viscosity ( $\eta$ ) ( $300^\circ$ , 1.2 kg)  $\leq 50$  Pa-s at 1000 s<sup>-1</sup> and  $\leq 30$  Pa-s at 10,000 s<sup>-1</sup> are prepd. from  $\geq 2$  bisphenols and optionally contain branch units. Thus, a polymer from bisphenol A, 3,3,5-trimethyl-1,1-(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, isatinbiscresol, p-tert-butylphenol, and phosgene had relative viscosity 1.183, Tg 143°, and  $\eta_{1000/s}$  82 Pa-s at 280° and 48 Pa-s at 300°.



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 40 313 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 40 313.8  
㉔ Anmeldetag: 1. 12. 92  
㉕ Offenlegungstag: 9. 6. 94

㉖ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 G 64/14  
C 08 G 64/16  
C 08 G 64/22  
G 11 B 7/24  
// B29D 11/00, B29K  
69:00

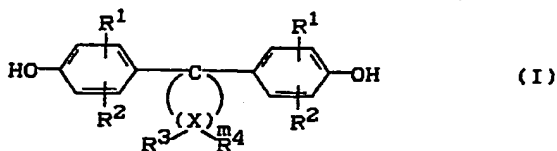
DE 42 40 313 A 1

㉗ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ Erfinder:  
Pakull, Ralf, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE; Löwer,  
Hartmut, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; Kirsch,  
Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE;  
Fennhoff, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 4156 Willich,  
DE; Schmid, Helmut, Dipl.-Phys. Dr., 4150 Krefeld,  
DE; Wendt, Eckhard, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld,  
DE

㉙ Polycarbonate für optische Datenträger

㉚ Gegenstand der Erfindung sind Polycarbonate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihre Glasübergangstemperatur  $T_g \geq 140^\circ\text{C}$  ist und die Schmelzviskosität gemessen bei  $300^\circ\text{C}$  und 1,2 kg Last höchstens 50 Pas bei  $1000\text{ s}^{-1}$  bzw. höchstens 30 Pas bei  $10000\text{ s}^{-1}$  beträgt. Sie sind aufgebaut aus einem tri- oder höherfunktionellen Verzweiger, einem Bisphenolgemisch aus mindestens zwei Bisphenolen, wobei eins der Bisphenole der allgemeinen Formel (I) entspricht



und einer monofunktionellen Endgruppe.  
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem ein Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate sowie deren Verwendung für optische Datenträger.

DE 42 40 313 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 023/65

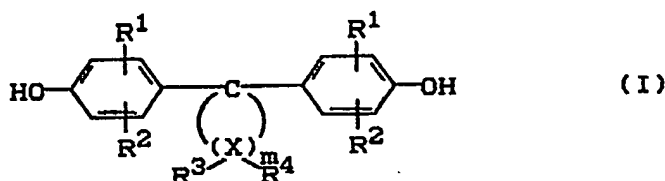
8/37

## Beschreibung

Die Verwendung von Polycarbonaten zur Herstellung von optischen Datenträgern ist bekannt und beispielsweise beschrieben in EP 0 213 413.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polycarbonate mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mindestens 10 000, insbesondere 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihre Glasübergangstemperatur  $T_g \geq 140^\circ\text{C}$  ist und die Schmelzviskosität gemessen bei  $300^\circ\text{C}$  und 1,2 kg Last höchstens  $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  bzw. höchstens  $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $10\,000 \text{ s}^{-1}$  beträgt.

Sie sind aufgebaut aus einem tri- oder höherfunktionellen Verzweiger, einem Bisphenolgemisch aus mindestens zwei Bisphenolen, wobei eins der Bisphenole der allgemeinen Formel (I) entspricht



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor und Brom,  $C_1$ – $C_8$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl,  $C_5$ – $C_6$ -Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl,  $C_6$ – $C_{10}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl und Naphthyl und  $C_7$ – $C_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Benzyl, stehen,

$R^3$  und  $R^4$  für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ – $C_6$ -Alkyl bedeuten,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 und 5, darstellt und

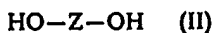
X für Kohlenstoff steht,

wobei der Gehalt an Bisphenolen der Formel (I) zwischen 0,5% und 20%, bevorzugt zwischen 1% und 10%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 8% bezogen auf die Gesamtmenge der Bisphenole beträgt, und einer monofunktionellen Endgruppe.

Sie weisen Gehalte an tri- oder mehrfunktionellen Verzweigern zwischen 0,1 und 2% insbesondere 0,2 bis 1,5%, auf, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,0%.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate eignen sich insbesondere für optische Datenträger, da sie eine verbesserte Fließfähigkeit bei unveränderter oder erhöhter Wärmeformbeständigkeit gegenüber herkömmlichen Polycarbonaten aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, thermoplastischen Polycarbonate mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mindestens 10 000, insbesondere 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Bisphenolgemische aus 0,5% bis 20% bevorzugt 1% bis 10%, besonders bevorzugt 2% bis 8% Bisphenolen der Formel (I), bezogen auf die Gesamtmenge der Bisphenole und anderen geeigneten Bisphenolen der Formel (II)



worin Z ein zweiwertiger aromatischer Rest mit vorzugsweise 6 bis 30 C-Atomen ist, 0,1% bis 2% bevorzugt 0,2% bis 1,5%, besonders bevorzugt 0,3% bis 1% Verzweiger, bezogen auf die Gesamtmenge an Bisphenolen, und 0,1 bis 0,8 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Bisphenolen, monofunktionellen Kettenabbrechern nach dem bekannten Phasengrenzflächenverfahren umgesetzt.

Die Zugabe des Verzweigers kann dabei vor, während oder nach der Phosgenierung erfolgen. Ebenso kann der Kettenabbrecher unabhängig vor, während oder nach der Phosgenierung zugesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem thermoplastische aromatische Polycarbonate erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Diese Polycarbonate können mit den bekannten Zusätzen wie z. B. Entformungsmitteln, Flammschutzmitteln oder anderen Additiven nach bekannten Verfahren ausgerüstet werden.

Als besonders bevorzugte Bisphenole der Formel (I) werden beispielhaft genannt:

- 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- 3,3-Dimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- 3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
- 3,3-Dimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan

Als Diphenole der Formel (II) sind sowohl ein- als auch mehrkernige Diphenole zu verstehen, die Heteroatome enthalten können und substituiert sein können. Folgende Diphenole sind beispielsweise geeignet:

Hydrochinon

Resorcin

Dihydroxybiphenyle

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide

Bis-(hydroxyphenyl)-ether

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone	
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide	
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone	
$\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole	
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere geeignete Diphenole sind z. B. in den US-Patentschriften 30 28 365, 29 99 835, 31 48 172, 32 71 367, 32 80 078, 30 14 891 und 20 00 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 15 70 703, 20 63 050, 20 36 052, 22 11 956, der französischen Patentschrift 15 61 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964" beschrieben.	5
Bevorzugte Diphenole sind z. B.:	
4,4'-Dihydroxybiphenyl	10
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan	
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan	
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan	
$\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol	
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan	15
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan	
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan	
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan	
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon	
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan	20
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan	
$\alpha,\alpha'$ -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol	
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan	
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.	25
Besonders bevorzugte Diphenole sind z. B.:	
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan	
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan	
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan	
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan	30
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.	
Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Diphenole verwendet werden.	
Geeignete Verzweiger sind drei- oder höherfunktionelle Verbindungen, insbesondere solche mit drei oder mehr phenolischen Hydroxylgruppen.	
Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise	35
Phloroglucin	
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2	
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan	
1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol	
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan	40
Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan	
2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan	
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol	
2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol	
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan	45
Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester	
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan	
Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und	
1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl-methyl)-benzol.	50
Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind	
2,4-Dihydroxybenzoesäure	
Trimesinsäure	
Cyanurchlorid und	
3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.	55
Geeignete Kettenabbrecher zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind beispielsweise die erfindungsgemäßen Kettenabbrecher der DE-OS 39 19 553 (Le A 26 531) oder andere konventionelle Kettenabbrecher, also niedermolekulare Monophenole wie z. B.: Phenol oder Benzoesäurechlorid, insbesondere Monoalkylphenole mit bis zu 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten. Bevorzugt sind:	
Isooctylphenol	
t-Butylphenol und	60
Cumylphenol.	
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate lassen sich in bekannter Weise isolieren und auf üblichen Verarbeitungsmaschinen zu Formkörpern verarbeiten.	
Sie sind, wie bereits erwähnt, zur Herstellung von optischen Datenträgern geeignet.	65
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit außerdem ein optischer Datenträger bestehend aus den erfindungsgemäßen Polycarbonaten.	

## Beispiele

## Beispiel 1

5 In einen 100-l-Kessel mit Rührer, Gasein- und -auslaß und -rückflußkühler wurden eingewogen:

3004,3 g (13,16 Mol) Bisphenol A  
 217,3 g (0,7 Mol) 3,3,5-Trimethyl-1,1-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
 48,3 g (1 Mol) Isatinbiskresol  
 10 233,4 g (11,1 Mol) p-tert.-Butylphenol  
 2464,0 g Natronlauge  
 13 l Methylenchlorid  
 13 l Chlorbenzol  
 35.4000 g Wasser  
 15 2216 g (22,4 Mol) Phosgen  
 15,4 ml N-Ethylpiperidin

Natronlauge und Wasser werden vorgelegt und die Bisphenole unter Stickstoffbeschleierung darin gelöst. Nach Zugabe der organischen Phase wurde bei 20 bis 25°C das Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert zwischen 12 und 13 gehalten wurde. Während der ersten Hälfte der Phosgenierung wurde eine Lösung von Isatinbiskresol in Natronlauge zugetropft. Nach Einleitung des Phosgens wurde der Kettenabbrecher zugegeben und Ethylpiperidin zugesetzt und noch 45 min gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit Phosphorsäure angesäuert und anschließend elektrolytfrei gewaschen. Das Methylenchlorid wurde abgedampft und die verbleibende Lösung bei 260°C über eine Ausdampfschnecke gefahren.

25

## Beispiel 2

In einen 100-l-Kessel mit Rührer, Gasein- und -auslaß und -rückflußkühler wurden eingewogen:

30 3023,5 g (13,24 Mol) Bisphenol A  
 217,3 g (0,7 Mol) 3,3,5-Trimethyl-1,1-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
 19,3 g (0,4 Mol) Isatinbiskresol  
 206,1 g (9,8 Mol) p-tert.-Butylphenol  
 2464,0 g Natronlauge  
 35 13 l Methylenchlorid  
 13 l Chlorbenzol  
 35.4000 g Wasser  
 2216 g (22,4 Mol) Phosgen  
 15,4 ml N-Ethylpiperidin

40

Natronlauge und Wasser werden vorgelegt und die Bisphenole unter Stickstoffbeschleierung darin gelöst. Nach Zugabe der organischen Phase wurde bei 20 bis 25°C das Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert zwischen 12 und 13 gehalten wurde. Während der ersten Hälfte der Phosgenierung wurde eine Lösung von Isatinbiskresol in Natronlauge zugetropft. Nach Einleitung des Phosgens wurde der Kettenabbrecher zugegeben und Ethylpiperidin zugesetzt und noch 45 min gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit Phosphorsäure angesäuert und anschließend elektrolytfrei gewaschen. Das Methylenchlorid wurde abgedampft und die verbleibende Lösung bei 260°C über eine Ausdampfschnecke gefahren.

45

## Beispiel 3

50

In einen 100-l-Kessel mit Rührer, Gasein- und -auslaß und -rückflußkühler wurden eingewogen:

3004,3 g (13,16 Mol) Bisphenol A  
 217,3 g (0,7 Mol) 3,3,5-Trimethyl-1,1-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan  
 55 19,3 g (0,4 Mol) Isatinbiskresol  
 251,3 g (8,7 Mol) Isooctylphenol  
 2464,0 g Natronlauge  
 13 l Methylenchlorid  
 13 l Chlorbenzol  
 60 35.4000 g Wasser  
 2216 g (22,4 Mol) Phosgen  
 15,4 ml N-Ethylpiperidin

Natronlauge und Wasser werden vorgelegt und die Bisphenole unter Stickstoffbeschleierung darin gelöst. Nach Zugabe der organischen Phase wurde bei 20 bis 25°C das Phosgen eingeleitet, wobei der pH-Wert zwischen 12 und 13 gehalten wurde. Während der ersten Hälfte der Phosgenierung wurde eine Lösung von Isatinbiskresol in Natronlauge zugetropft. Nach Einleitung des Phosgens wurde der Kettenabbrecher zugegeben und Ethylpiperidin zugesetzt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit Phosphorsäure

65

angesäuert und anschließend elektrolytfrei gewaschen. Das Methylenchlorid wurde abgedampft und die verbleibende Lösung bei 260°C über eine Ausdampfschnecke gefahren.

Tabelle 1

Beispiel	$\eta_{rel}$	$T_g$ (°C)	$\eta(1.000 \text{ s}^{-1})$ bei 280°C und 1,2 kg Last (Pas)	$\eta(1.000 \text{ s}^{-1})$ bei 280°C und 1,2 kg Last (Pas)	$\eta(1.000 \text{ s}^{-1})$ bei 300°C und 1,2 kg Last (Pas)	$\eta(1.000 \text{ s}^{-1})$ bei 300°C und 1,2 kg Last (Pas)
1	1,183	143	82	32	48	26
2	1,212	145	120	44	50	32
3	1,188	140	85	36	32	22
CD	1,200	145	125	55	78	42
2005						
AS	1,200	147	138	55	78	42
5503						

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Fließeigenschaften der erfindungsgemäßen Polycarbonate im Vergleich zu herkömmlichen Polycarbonaten, die für optische Datenträger eingesetzt werden deutlich verbessert ist. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  jedoch auf nahezu unverändert hohem Niveau ist oder nur geringfügig abgesenkt ist.

## Patentansprüche

1. Polycarbonate mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mindestens 10 000, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Glasübergangstemperatur  $T_g \geq 140^\circ\text{C}$  ist und die Schmelzviskosität, gemessen bei  $300^\circ\text{C}$  und 1,2 kg Last höchstens  $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  und höchstens  $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $10\,000 \text{ s}^{-1}$  beträgt.
2. Polycarbonate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat Verzweiger enthält.
3. Polycarbonate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat aus mindestens zwei Bisphenolen aufgebaut ist und Verzweiger enthält.
4. Polycarbonate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat aus mindestens zwei Bisphenolen aufgebaut ist, Verzweiger und monofunktionelle Kettenabbrecher enthält.
5. Optische Datenträger bestehend aus Polycarbonaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur  $T_g \geq 140^\circ\text{C}$  ist und die Schmelzviskosität, gemessen bei  $300^\circ\text{C}$  und 1,2 kg Last höchstens  $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  und höchstens  $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $10\,000 \text{ s}^{-1}$  beträgt.
6. Optische Datenträger bestehend aus Polycarbonaten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat Verzweiger enthält.
7. Optische Datenträger bestehend aus Polycarbonaten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat aus mindestens zwei Bisphenolen aufgebaut ist und Verzweiger enthält.
8. Optische Datenträger bestehend aus Polycarbonaten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat aus mindestens zwei Bisphenolen aufgebaut ist, Verzweiger und monofunktionelle Kettenabbrecher enthält.